

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-502540

(43)公表日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D 1/68		9546-4H	
1/722		9546-4H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平6-510650
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)10月21日
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)4月25日
 (86)国際出願番号 PCT/EP93/02914
 (87)国際公開番号 WO94/10279
 (87)国際公開日 平成6年(1994)5月11日
 (31)優先権主張番号 P 42 36 506. 6
 (32)優先日 1992年10月29日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
 ドイツ連邦共和国デー - 40191デュッセルドルフ (番地の表示なし)
 (72)発明者 シュミット、カール・ハインツ
 ドイツ連邦共和国デー - 40822メットマン、シュティフター・シュトラアセ 10番
 (72)発明者 ギーゼン、ブリギッテ
 ドイツ連邦共和国デー - 40235デュッセルドルフ、ベックリンシュトラアセ 2番
 (72)発明者 ジルダート、アンドレーアス
 ドイツ連邦共和国デー - 40589デュッセルドルフ、アム・ネッテェスフェルト 25番
 (74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液の製造方法

(57)【要約】

低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液は、

a) 式 (I) : R^1-O-G

(I) (式中、 R^1 は6ないし22個の炭素原子を有するアルキル基および/またはアルケニル基、 G は5または6個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は1ないし10の数を示す。)で表されるアルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシド、b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により c) 式 (III) :

(式中、 R^3 は12ないし15個の炭素原子を有するア

ルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテルを含有する非イオン界面活性剤混合物を添加することにより得られる。前記製品は、特に、食器手洗い用洗剤の製造に適している。

【特許請求の範囲】

1. a) 式 (I) :



(式中、 R^1 は6ないし22個の炭素原子を有するアルキル基および／またはアルケニル基、 G は5または6個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は1ないし10の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

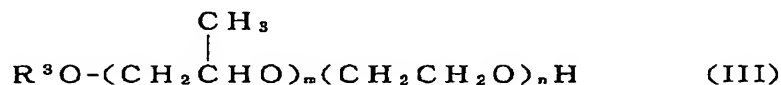
b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、 R^3 は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル

を含有する非イオン界面活性剤混合物をアニオン界面活性剤溶液に添加する、低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液の製造方法。

2. アルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、グリセリンエーテルスルホネート、 α -メチルエステルスルホネート、スルホ脂肪酸、アルキルスルフェート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、グリセリンエーテルスルフェート、ヒドロキシ混成エーテルスルフェート、モノグルセリド(エーテル)スルフェート、脂肪酸アミド(エーテル)スルフェート、石けん、スルホコハク酸塩、スルホスクシ

ンアミド塩、スルホトリグリセリド、イセチオン酸塩、タウリド、サルコシン酸塩、エーテルカルボン酸、アルキルオリゴグルコシドスルフェートおよびアルキル（エーテル）リン酸塩さらにベタイン系界面活性剤からなる群より選ばれるアニオン界面活性剤水溶液を使用する請求項 1 に記載の方法。

3. R^1 が 6 ないし 11 個の炭素原子を有するアルキル基、G がグルコース単位および p が 1 ないし 3 の数である式 (I) で表されるアルキルグルコシドを使用する請求項 1 に記載の方法。

4. R^1 が 12 ないし 22 個の炭素原子を有するアルキル基、G がグルコース単位および p が 1 ないし 3 の数である式 (I) で表されるアルキルグルコシドを使用する請求項 1 に記載の方法。

5. 1 ないし 50 重量%のアニオン界面活性剤を含有するアニオン界面活性剤水溶液を使用する請求項 1 に記載の方法。

6. 溶液中でのアニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の重量比が 98 : 2 ないし 20 : 80 となるような量の非イオン界面活性剤をアニオン界面活性剤水溶液に添加する請求項 1 に記載の方法。

7. 成分 a) と b + c) を、90 : 10 ないし 40 : 60 の重量比で使用する請求項 1 に記載の方法。

8. 成分 b) と c) を、100 : 0 ないし 70 : 30 の重量比で使用する請求項 1 に記載の方法。

9. アニオン界面活性剤並びに

a) 式 (I) :



(式中、 R^1 は 6 ないし 22 個の炭素原子を有するアルキル基および／またはアルケニル基、G は 5 または 6 個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は 1 ないし 10 の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、 R^3 は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル

を含有する低温安定性を改良した水性食器洗剤。

10. アニオン界面活性剤水溶液の低温安定性を改良するための

a) 式 (I) :



(式中、 R^1 は6ないし22個の炭素原子を有するアルキル基および／またはアルケニル基、 G は5または6個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は1ないし10の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、 R^3 は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル
を含有する非イオン界面活性剤混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液の製造方法

発明の分野

本発明は、特定の非イオン界面活性剤混合物の添加によるアニオン界面活性剤水溶液の低温安定性の改良方法、この混合物を含有する食器手洗い用洗剤、並びに低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液の製造のためのこの混合物の使用に関する。

先行技術

ほとんどの食器手洗い用洗剤は、その活性成分としてアニオン界面活性剤を含有している。代表的な、主な界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸塩、第二級アルカンスルホネート、脂肪アルコールエーテルスルフェートおよびアルキルスルフェートである。前記界面活性剤は、本質的に相乗効果の高い組み合わせを使用し、約30重量%までの総濃度で配合中に存在する。適する界面活性助剤または第二の界面活性剤は、例えば、極少量で使用するベタイン、脂肪酸アルカノールアミド、アミノオキシドおよびエーテルカルボン酸である。それらの機能は、洗浄力および泡沫安定性を向上させることである [ザイフェン-エーレーフェツ

テ-ヴァクセ (Seifen-Öle-Fette-Wachse) 115、149頁、1989年参照]。

そのような洗剤の配合において引き起こされる問題の一つは、アニオン界面活性剤水溶液の比較的乏しい低温安定性にある。すなわち、特に、配合物または部分配合物を、使用前に、ある特定の時間貯蔵しなければならない場合、望ましくない曇りが生じる。戸外で貯蔵すると、その製品は凝固しさえする。

これに関連して、アニオン界面活性剤、アルキルオリゴグルコシドおよび任意にアミノオキシドの発泡性洗剤混合物並びに食器洗浄洗剤としてのそれらの使用が、欧州特許第0070074号、同第0070075号、同第0070076号並びに同第0075995号および同第0075996号 [プロクター・アンド・ギャンブル (Procter & Gamble)] に提案されている。しかしながら、その混合物の低温安定性は、非イオン界面活性剤の添加によっても、ほとんど改良さ

れ

ない。

さらに、ドイツ特許出願公開第 4025065 号 [ヘンケル (Henkel)] は、アルキルオリゴグリコシド並びに長鎖および短鎖アルキルスルフェート混合物に加えて、脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテル、好ましくは C_{10-20} 脂肪アルコールへの 3 ないし 10 モルのエチレンオキサイド付加物も含有してよい水性界面活性剤混合物を記載している。この界面活性剤混合物は、液体洗剤の製造において、プリミックスとして使用される。しかしながら、この特許出願は、この混合物の低温安定性または食器手洗い用洗浄洗剤における有利な使用に触れていない。

したがって、本発明の解決すべき課題は、上記の不利益のないアニオン界面活性剤水溶液の製造方法を提供することであった。

発明の説明

本発明は、

a) 式 (I) :



(式中、 R^1 は 6 ないし 22 個の炭素原子を有するアルキル基および／またはアルケニル基、 G は 5 または 6 個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は 1 ないし 10 の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は 8 ないし 11 個の炭素原子を有するアルキル基、 n は 4 ないし 9 の数、および $m=0$ または 1 ないし 3 の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、R³は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、nは4ないし9の数、およびm=0または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル

を含有する非イオン界面活性剤混合物をアニオン界面活性剤溶液に添加する低温安定性を改良したアニオン界面活性剤水溶液の製造方法に関する。

本発明の方法によって低温特性を改良すべき水溶液は、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルカンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、グリセリンエーテルスルホネート、α-メチルエステルスルホネート、スルホ脂肪酸、アルキルスルフェート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、グリセリンエーテルスルフェート、ヒドロキシ混成エーテルスルフェート、モノグルセリド（エーテル）スルフェート、脂肪酸アミド（エーテル）スルフェート、石けん、スルホコハク酸塩、スルホスクシンアミド塩、スルホトリグリセリド、イセチオン酸塩、タウリド、サルコシン酸塩、エーテルカルボン酸、アルキルオリゴグルコシドスルフェートおよびアルキル（エーテル）リン酸塩さらにベタイン系界面活性剤からなる群より選ばれるアニオン界面活性剤を含有してよい。アニオン界面活性剤がポリグリコールエーテル鎖を含有する場合、それらは通常の、さらに狭い範囲の同族体分布をも有することができる。

上述の界面活性剤は、いずれも既知の化合物である。上記物質の構造および製造についての情報は、関連する梗概研究、例えばジェイ・ファルベ（J. Falbe）編「サーファクタンツ・イン・コンシューマー・プロダクツ（Surfactants in Consumer Products）」[54～124頁、ベルリン在、シュプリンガー・フェルラーク（Springer Verlag）、1987年]またはジェイ・ファルベ編「カタリザトーレン、テンシデ・ウント・ミネラレーラアディティフェ（Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive: 触媒、界面活性剤および鉱油添加物）」[123～217頁、シュトゥットガルト在、ティーメ・フェルラーク（Thieme Verlag）、1978年]において見い出される。

アニオン界面活性剤を、1ないし50重量%、好ましくは25ないし35重量%の量で含むアニオン界面活性剤水溶液を好ましく使用する。

アルキルおよびアルケニルオリゴグリコシドは、適切な有機化学調製法により得られる既知の物質である。欧州特許出願公開第0301298号および国際特許出願公開第90/3977号を、この物質に関して入手可能な文献の例として挙げる。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、5または6個の炭素原子を有するアルドースまたはケトース、好ましくはグルコースから誘導されてよい。すなわち、好ましいアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドである。

一般式(I)中の指数pは、オリゴマー化度(DP度)、すなわちモノーおよびオリゴグリコシドの分布を示し、1ないし10の数である。特定の化合物のpは常に整数でなければならず、とりわけ1ないし6の値とされるが、ある種のアルキルオリゴグリコシドのp値は、一般に端数である分析的に決定された計算値である。1.1ないし3.0のオリゴマー化度pを有するアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドが好ましく使用される。1.7未満、特に1.2~1.4の間のオリゴマー化度を有するアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドが、利用上の観点から好ましい。

6ないし11個、好ましくは8ないし10個の炭素原子を有する第一級アルコールから、アルキル基またはアルケニル基R¹を誘導してよい。典型的な例は、カプロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコール、並びに例えば工業用脂肪酸メチルエステルの水素添加またはレーレン(Reolen's)オキシ合成からのアルデヒドの水素添加において得られるようなそれらの工業用混合物である。C₈₋₁₈ヤシ油脂肪アルコールの分留において初留として得られ、かつ不純物としてC₁₂アルコールを15重量%未満、好ましくは6重量%未満含有してよいC₈ないしC₁₀の鎖長を有するアルキルオリゴグリコシド(DP=1~3)、さらに工業用C_{9/11}オキシアルコール系アルキルオリゴグリコシド(DP=1~3)も好ましい。

さらに、12ないし22個、好ましくは12ないし14個の炭素原子を有する第一級アルコールから、アルキル基またはアルケニル基 R^1 を誘導してもよい。典型的な例は、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルキルアルコールおよび上記のように得られてよいそれらの工業用混合物である。1ないし3のDPを有する水素化 $C_{12/14}$ ヤシ油脂肪アルコールをベースとしたアルキルオリゴグルコシドが好ましい。

本発明の一つの特別の態様は、上述の短鎖 C_8-11 アルキルオリゴグルコシドと長鎖 C_{12-14} アルキルオリゴグルコシドの重量比95:5ないし40:60、特に90:10ないし50:50の混合物の形でのアルキルオリゴグルコシドの使用を特徴とする。

成分b)およびc)として示した脂肪アルコールポリグリコールエーテルもまた、第一級アルコール、主に脂肪アルコールまたはオキソアルコールへのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドの付加により、工業的規模で得られてよい基本的に既知の物質である。アルコキシ化反応に使用される触媒系に応じて、通常のまたは狭い範囲の同族体分布を有し、かつ非イオン界面活性剤混合物の一部としての使用にも同様に適する非イオン界面活性剤を得ることが、この方法において可能である。

式(II)によれば、成分b)を形成する脂肪アルコールポリグリコールエーテルは、8ないし11個の炭素原子を有する第一級アルコールへのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物である。典型的な例は、オクタノール、デカノールまたは C_8-10 初留脂肪アルコールへの、平均して4ないし9モル、好ましくは5ないし7モルのエチレンオキサイドまたは1モルのプロピレンオキサイド付加物である。

式(III)によれば、12ないし15個の炭素原子を有する第一級アルコールへのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物は、同様に

任意成分 c) を形成する脂肪アルコールポリグリコールエーテルに適している。典型的な例は、ラウリルアルコールまたは C₁₂₋₁₄ ヤシ油脂肪アルコールへの、平均して 4 ないし 9 モル、好ましくは 5 ないし 7 モルのエチレンオキサイドまたは 1 モルのプロピレンオキサイド付加物である。

成分 b) および c) を形成する脂肪アルコールポリグリコールエーテルが、エチレングリコール単位およびプロピレングリコール単位を含有するならば、エチレングリコール単位は、好ましくは分子の末端に位置する。

本発明の方法において、成分 a)、b) および任意に c) からなる上記非イオン界面活性剤を、溶液中のアニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の重量比が 98 : 2 ないし 20 : 80、好ましくは 95 : 5 ないし 50 : 50 となるような量でアニオン界面活性剤水溶液に添加してよい。

非イオン界面活性剤混合物をアニオン界面活性剤溶液に添加するコンパウンドとしてみなすならば、このコンパウンドは、成分 a) と b + c) を、重量比 90 : 10 ないし 40 : 60、好ましくは 80 : 20 ないし 50 : 50、特に 70 : 30 ないし 50 : 50 で含有してよく、一方、成分 b) と c) は 100 : 0 ないし 70 : 30 の重量比で使用してよい。

非イオン界面活性剤混合物の製造および低温安定性アニオン界面活性剤混合物の調製は、単に機械的に、好ましくは攪拌しながら、場合により 30 ないし 40 °C の高温で行ってよい。化学反応は生じない。

本発明は、また、アニオン界面活性剤並びに

a) 式 (I) - :



(式中、R¹ は 6 ないし 22 個の炭素原子を有するアルキル基および／またはアルケニル基、G は 5 または 6 個の炭素原子を有する糖単位、並びに p は 1 ないし 10 の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

b) 式 (II) :



(式中、 R^2 は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、 R^3 は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、 n は4ないし9の数、および $m=0$ または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル

を含有する低温安定性を改良した水性食器手洗い用洗剤にも関する。

先に例示されたアニオン界面活性剤に加えて、本発明の水性食器洗浄洗剤は、他の典型的な成分、例えば両性界面活性剤、起泡増進剤、香料等を含有してよい。典型的な配合物は、例えば脂肪アルコールエーテルスルフェート20重量%、第二級アルカンサルホネート15重量%、アルキルアミドベタイン3重量%および本発明の非イオン界面活性剤混合物2重量%（水を加えて100重量%とする）を含有してよい。

産業上の利用

本発明によると、アニオン界面活性剤水溶液への非イオン界面活性剤混合物の添加は、その混合物の食器洗浄性能に悪影響を与えることなく、低温曇り点を低下させる。

したがって、本発明は、アニオン界面活性剤水溶液の低温安定性を改良するための

a) 式 (I) :



(式中、 R^1 は6ないし22個の炭素原子を有するアルキル基および/またはア

ルケニル基、Gは5または6個の炭素原子を有する糖単位、並びにpは1ないし

10の数を示す。)

で表されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、

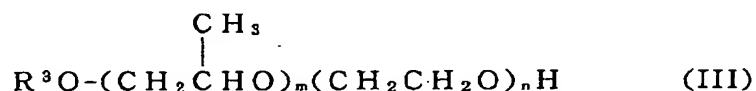
b) 式 (II) :



(式中、R²は8ないし11個の炭素原子を有するアルキル基、nは4ないし9の数、およびm0 または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル、並びに、場合により

c) 式 (III) :



(式中、R³は12ないし15個の炭素原子を有するアルキル基、nは4ないし9の数、およびm=0または1ないし3の数を示す。)

で表される脂肪アルコールポリグリコールエーテル

を含有する非イオン界面活性剤混合物の使用に関する。

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 実施例

I. 使用した界面活性剤

A 1) C_{12/14}ヤシ油アルキルオリゴグリコシド、DP度: 1.35

プランタレン (Plantaren) 登録商標) APG 600 CS UP

B 1) オクタノール 4EO、脱臭済み

デヒドール (Dehydol、登録商標) 04、「DEO」

B 2) オクタノール 7EO) 脱臭済み

B 3) デカノール 7EO、脱臭済み

B 4) C_{10/14}脂肪アルコール 7EO (狭い範囲)

C 1) C_{12/14}ヤシ油アルコール3.5EO硫酸ナトリウム塩

テキサボン (Texapon、登録商標) LS 35

C 2) C_{12/14}ヤシ油アルコール2.8EO硫酸ナトリウム塩

テキサボンK 14 S 28

D 1) C_{12/14}ヤシ油脂肪酸系ベタイン；デヒトン (Dehyton) 登録商標) G

D 2) C_{12/14}ヤシ油脂肪酸系ベタイン；デヒトンK

使用した界面活性剤は、いずれもヘンケル [(Henkel KGaA) 、ドイツ・デュッセルドルフ在] の市販品である。

II. 試験方法

a) 低温特性

+20℃から、高くても-6℃に冷却(2℃/10分)した試験配合物を、サーモスタットに入れた。低温曇り点(LTCP)は、透明な溶液が濁った溶液に変わる温度である。試験結果を表1および2に示す。

b) 食器洗浄性能(DWP)

食器洗浄性能を、ソーサーテスト[フェッテ、ザイフェン、アンストリヒミッテル (Fette, Seifen, Anstrichmitt.) 74、163頁、1972年]により決定した。この目的のために、直径14cmのソーサーを、それぞれ牛脂1.9g(融点40~42℃、酸価9~10)で汚して、0~5℃の温度で15時間貯蔵した。その後、それらのソーサーを、硬度16° dの水道水を用い、50℃で洗浄した。テスト混合物は、1回につき水の0.15の量で使用した。洗浄テストは、表面を覆っている泡沫が崩壊して、その下の液体が見えたところで終了した。食器洗浄テストの結果を、清浄されたソーサーの数(枚)で表し、表1および2に示す。

表 1 : 配合例 I の試験結果

(％は重量％を表し、エタノール 5％を添加して、水で 100％とした。)

実施例	A 1	B 1	B 2	B 3	B 4	C 1	C 2	D 1	L T C P	D W P
	%	%	%	%	%	%	%	%	(℃)	(枚)
1	6	5	—	—	—	15	18	3	<-6	9
2	6	—	5	—	—	15	18	3	-4	13
3	4	—	10	—	—	10	12	2	<-6	8
4	6	—	—	5	—	15	18	3	-4	12
4	4	—	—	10	—	10	12	2	<-6	8
5	6	—	—	—	5	15	18	3	-3	12
6	4	—	—	—	10	10	12	2	<-6	9
比較例 1	8	—	—	—	—	20	25	4	+3	13

比較例 1 は、商業上入手可能な製品の組成を示す。

表 2 : 配合例 II の試験結果

(％は重量％を表し、エタノール 5％を添加して、水で 100％とした。)

実施例	A 1	B 1	B 2	B 3	B 4	C 1	C 2	D 2	L T C P	D W P
	%	%	%	%	%	%	%	%	(℃)	(枚)
7	16	5	—	—	—	35	—	6	-2	14
8	13	10	—	—	—	27	—	4	<-6	14
9	9	15	—	—	—	19	—	3	<-6	11
10	16	—	5	—	—	35	—	6	-2	15
11	13	—	10	—	—	27	—	4	<-6	14
12	9	—	15	—	—	19	—	3	<-6	12
13	13	—	—	10	—	27	—	4	<-6	13
14	9	—	—	15	—	19	—	3	<-6	12
比較例 2	20	—	—	—	—	43	—	7	+4	15

比較例 2 は、商業上入手可能な製品の組成を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. appl. No.
PCT/EP 93/02914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 474 915 (HULS AG) 18 March 1992 see claims; table 1 ---	1-8
A	EP,A,0 405 967 (AMWAY CORP.) 2 January 1991 see claim 1; examples ---	1-8
A	EP,A,0 347 110 (COLGATE-PALMOLIVE) 20 December 1989 see claims 1-11 ---	1-8
A	WO,A,92 02604 (HENKEL) 20 February 1992 cited in the application see page 5, line 24 - line 29; claims; examples -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "d" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 1994

Date of mailing of the international search report

01.03.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5010 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0474915	18-03-92	DE-A- 4029035 CA-A- 2051189 JP-A- 4234499	19-03-92 14-03-92 24-08-92
EP-A-0405967	02-01-91	AU-A- 5709090 JP-A- 3128999	03-01-91 31-05-91
EP-A-0347110	20-12-89	AU-B- 627734 AU-A- 3599189	03-09-92 14-12-89
WO-A-9202604	20-02-92	DE-A- 4025065 CN-A- 1058804 EP-A- 0542801 JP-T- 5509347	13-02-92 19-02-92 26-05-93 22-12-93

Form PCT/ISA/219 (patent family member) (July 1992)